



УДК 665.725

НОВЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПГ НА ГРС

THE NOVEL ORGANIC SOLVENT OBTAINED IN THE PRODUCTION OF LNG AT GDS

Лебедев Михаил Сергеевич, аспирант каф. «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: mslebedev@urfu.ru, Тел.: +7(912)240-77-57

Mikhail S. Lebedev, post-graduate student, Department «Heat and power thermal engineering», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: mslebedev@urfu.ru. Ph.: +7(912)240-77-57

Аннотация: технология производства СПГ на ГРС заключается в последовательном охлаждении сжижаемого потока технологическим потоком, расширенным в турбодетандере. Перед расширением в турбодетандере технологический поток охлаждается обратным расширенным потоком в предварительном теплообменнике до температуры 220-230 К. При этой температуре часть углеводородов уже переходит в жидкое состояние, поэтому для недопущения попадания большей части капель конденсата на рабочее колесо турбомашин перед ней установлен фильтр, улавливающий эти капли, которые затем сбрасываются в распределительный газопровод ГРС. В данной работе представлен анализ конденсата, получаемого при охлаждении магистрального газа, а также его свойства как растворителя масел.

Abstract: The technology of LNG production on GDS consists in successive cooling of the liquefied stream by a technological flow expanded in a turboexpander. Prior to expansion in the turboexpander, the process stream is cooled by an inverse expanded flow in the pre-heat exchanger to a temperature of 220-230 K. At this temperature, some of the hydrocarbons are already in a liquid state, therefore, in order to prevent most of the condensate droplets from getting onto the impeller of the turbomachine, a filter is installed in front of it, trapping these droplets, which are then discharged into the gas distribution pipeline of the GDS. In this paper, we analyze the condensate produced by cooling the main gas, as well as its properties as a solvent of oils.

Ключевые слова: сжиженный природный газ; диоксид углерода; блок очистки; адсорбент.

Key words: liquefied natural gas; carbon dioxide; purification unit; adsorbent.

1. АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗА

Анализ компонентного состава магистрального газа заключается в построении графиков изменения средней за месяц концентрации определенного компонента в газе. Поскольку азот, кислород, водород, диоксид углерода и метан не испытывают фазовых превращений на входе в турбодетандер, анализировать изменение их концентраций в данной работе не имеет смысла. На основе имеющихся данных о компонентном составе магистрального газа за каждый месяц 2016 и 2017 гг. получены следующие графики для каждого компонента (кроме метана):

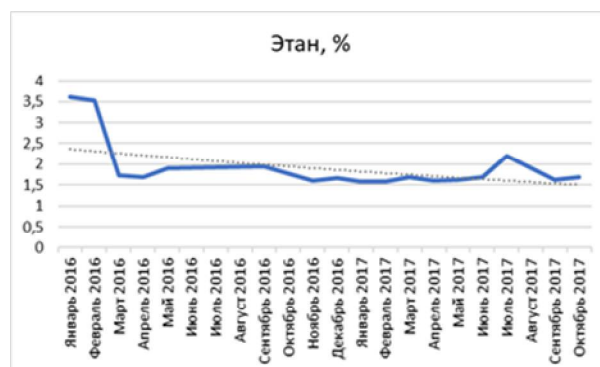


Рис. 1. График изменения концентрации этана в магистральном газе

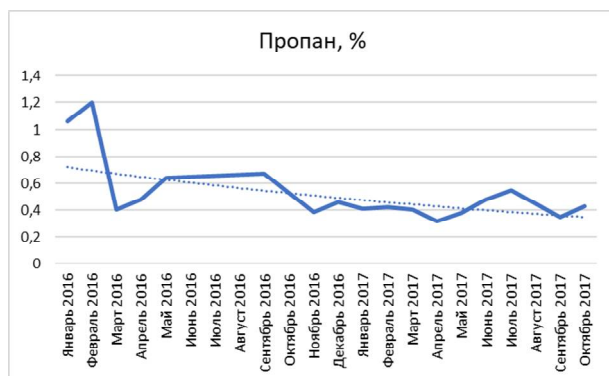


Рис. 2. График изменения концентрации пропана в магистральном газе

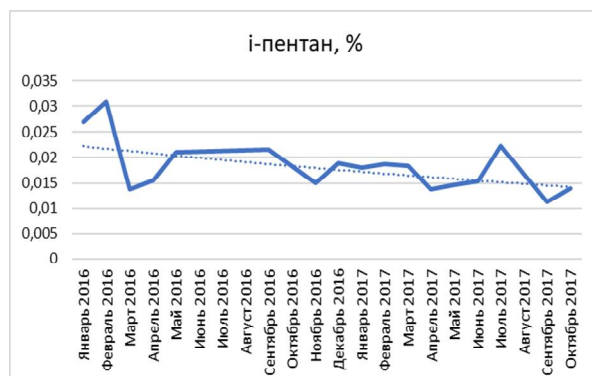


Рис. 5. График изменения концентрации i-пентана в магистральном газе

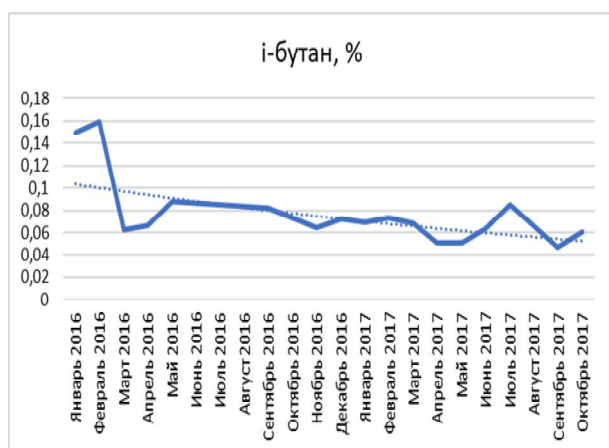


Рис. 3. График изменения концентрации i-бутана в магистральном газе

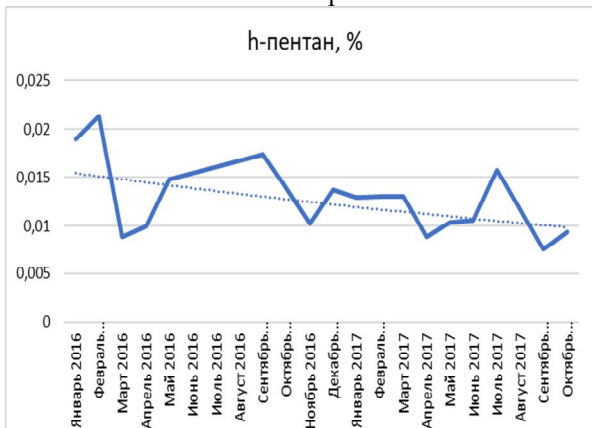


Рис. 6. График изменения концентрации h-пентана в магистральном газе

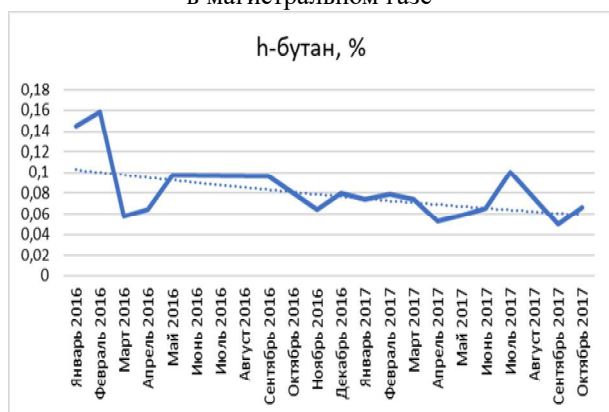


Рис. 4. График изменения концентрации h-бутана в магистральном газе

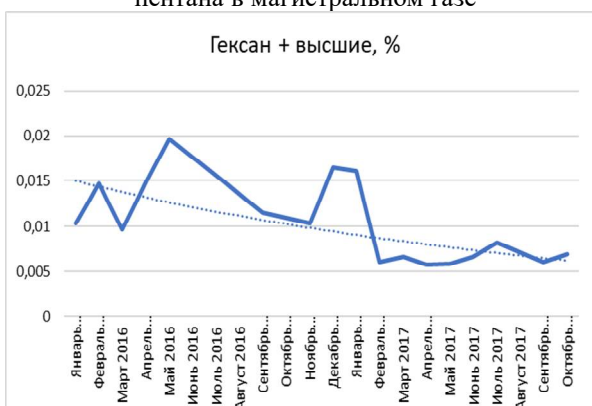


Рис. 7. График изменения концентрации гексана с высшими алканами в магистральном газе

Как видно из графиков и линий тренда, все рассматриваемые углеводороды имеют тенденцию к уменьшению концентрации в газе. Однако, нельзя исключать возможность резкого увеличения их

концентраций (как это было в начале 2016 года). Для дальнейшего расчета достаточно определить крайние верхнее и нижнее значения концентраций, а также среднее значение (табл. 1).

Таблица 1.

Компонентные составы газа с максимальными, минимальными и усредненными концентрациями алканов во входном газе

Алкан	Этан	Пропан	i-бутан	h-бутан	i-пентан	h-пентан	гексан+
Верхнее значение, %	3,61	1,2	0,159	0,158	0,031	0,021	0,0196
Нижнее значение, %	1,57	0,242	0,037	0,05	0,0113	0,0089	0,0056
Среднее значение, %	1,94	0,51	0,072	0,078	0,0175	0,0135	0,0065

2. РАСЧЕТ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОТОКА НА ВХОДЕ В ТУРБОДЕТАНДЕР

На рис.8 изображена схема детандерной части турбоагрегата со сборником конденсата и клапанами для регулярной продувки фильтра и полости детандера.

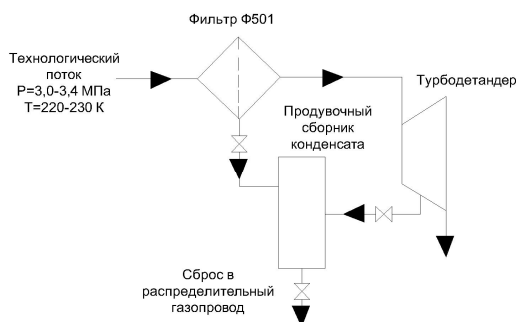


Рис. 8 Схема продувки фильтра и детандерной части

Для расчета компонентного состава потока на входе в турбодетандер необходимо знать компонентный состав газа на входе в комплекс, а также температуру и давление потока. Проанализировав компонентный состав магистрального газа за 2016-2017 гг., принимается средний состав входного на комплекс газа (см. табл. 1).

При номинальном режиме работы турбины давление на входе в турбину составляет 3,0-3,4 МПа, а температура варьируется от 220 до 230 К в зависимости от необходимости откачки паров СПГ из

емкостей хранения (при откачке паров температура перед детандером снижается). Метан, кислород, азот и диоксид углерода в рассматриваемой точке технологической схемы не конденсируются, поэтому в расчете они не используются, но учитывается их присутствие.

Температура конденсации гексана и высших углеводородов попадает в рабочий диапазон температур перед детандером. Процесс конденсации будет проходить до тех пор, пока парциальное давление компонента не станет равным давлению насыщения компонента при температуре в данной точке. Температура конденсации пентанов и *n*-бутана ниже 220 К, но при изменении компонентного состава газа в сторону увеличения их концентрации, их парциальные давления увеличатся, а значит и температура конденсации увеличится, следовательно, нельзя исключить их возможный переход в жидкое состояние. Также следует учитывать свойства растворимости индивидуальных компонентов в жидких фракциях.

Для более точной оценки компонентного состава газа на входе в турбину смоделирован процесс сжижения газа в программе Aspen HYSYS V7.3 [1]. В качестве базисного уравнения газового закона выбрано уравнение Пенга-Робинсона (модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса), компонентный состав газа выбирается средний согласно таблице 2. На рис.9 изображена схема сжижения газа, смоделированная в программе.

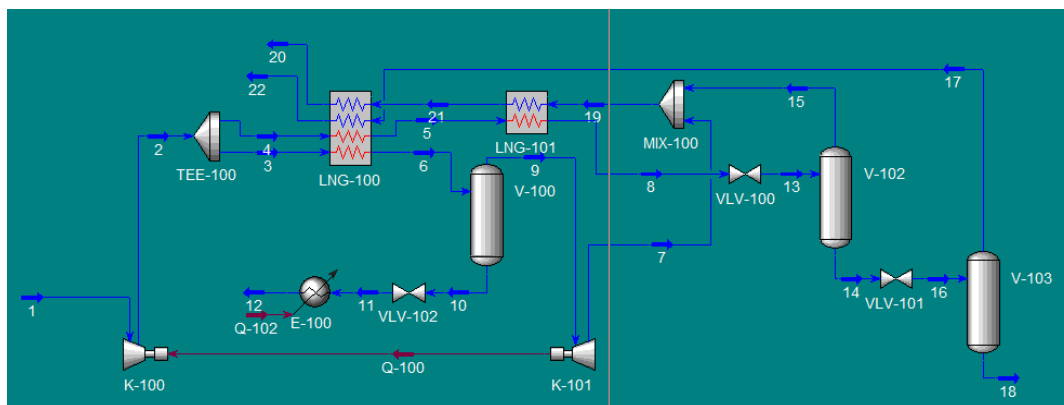


Рис. 9 Модель комплекса сжижения газа на ГРС

На рис.9 объекты модели соответствуют определенному оборудованию комплекса: K-100 (турбокомпрессор), K-101 (турбодетандер), LNG-100 (предварительный теплообменник), LNG-101 (основной теплообменник), V-100 (фильтра на входе в турбодетандер), VLV-100 и VLV-101 (дроссели), V-102 (сепаратор), V-103 (емкость хранения СПГ).

Расход и компонентный состав жидкости, отделяемой перед турбодетандером, значительно зависит от температуры. Согласно модели, фазовый переход наступает при температуре 220 К. Наи-

больший интерес составляет расход и компонентный состав жидкости, отделенной перед турбодетандером и доведенной до условий окружающей среды, то есть до давления $P=1$ бар и температуры $T=273$ К. Для этого в модель комплекса на отборе жидкой фазы из фильтра перед детандером добавлен дроссель VLV-102 и нагреватель E-100, имитирующие переход потока к нормальным условиям.

Далее рассматривается зависимость компонентного состава отделяемой жидкости и ее расхода при

нормальных условиях от давления и температуры перед детандером.

Моделирование процессов показало, что изменение давления на входе в турбодетандер незначительно влияет на компонентный состав жидкости, отделяемой в фильтре и доведенной до нормальных условий. При изменении температуры в сторону уменьшения расход жидкости увеличивается. Однако, в процессе эксплуатации температура на входе в турбодетандер поддерживается больше 220 К, поэтому расход отделяемой жидкости можно усреднить до значения 1 кг/ч.

Изменение компонентного состава в сторону увеличения концентраций «неметановых» компонентов во входном газе приводит к значительному увеличению расхода отделяемой фракции, однако общий компонентный состав жидкости меняется незначительно.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ОТДЕЛЯЕМОЙ ЖИДКОСТИ

В процессе производства было отобрано три пробы данного вещества в разный период времени: в октябре, в январе, в марте. Определение компонентного состава образцов проводилось методом хроматографического анализа в лаборатории Центра коллективного пользования Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Таблица 2.
Хроматографический анализ компонентного состава жидкости

Компонент	Концентрация, %		
	Октябрь	Январь	Март
Пропан	0,42	0,35	0,38
Бутаны	4,94	2,48	2,63
Пентаны	11,63	11,44	10,06
Гексаны	18,7	16,98	17,66
Гептаны	12,05	14,8	13,84
Октаны	4,84	5,17	6,66
Нонаны	0,99	1,34	3,88
Деканы	0,61	0,82	0
Циклопентаны	14,49	12,82	10,58
Циклогексаны	25,17	23,53	24,45
Ароматические углеводороды	2,22	3,41	2,11
Бициклические углеводороды	2,42	3,77	3,29
Другие (эфир, адамантаны)	1,52	2,09	3,53

В результате проведенного анализа разработана патентная заявка на новое вещество, концентрации компонентов которого могут меняться в следующих диапазонах:

пропан 0-0,5 %, бутаны 2-5 %, пентаны 8-12 %, гексаны 14-18 %, гептаны 12-14 %, октаны 4-7%, нонаны 0-4 %, деканы 0-2 %, циклопентаны 10-15 %, циклогексаны 23-28 %, ароматические углеводороды 2-4 %, бициклические углеводороды 2-4 %, другие (эфир, адамантаны) 1-4%.

Известно, что подобная смесь (пентано-гексановая фракция) широко применяется в качестве средства для обезжиривания поверхностей, свойства аналога которого регламентированы документом [2]. Согласно данному документу пентано-гексановая фракция (по-другому – петролейный эфир) может применяться как растворитель жиров, масел, смол и т.д.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОНДЕНСАТА

Для определения эффективности обезжиривания поверхности исследуемым веществом от масла, а также его свойств, проведено несколько экспериментов.

4.1. Эксперимент №1

На плоскую железную некрашеную поверхность в двух раздельных местах равномерно нанесено турбинное масло типа ТП-22С (применяется в маслосистеме турбодетандера на комплексе) толщиной слоя меньше 1 мм.

Эксперимент проводился методом многократного протирания обоих пятен при температуре окружающей среды -15 °С в течение одной минуты: первое – сухой ветошью, второе – ветошью, смоченной в исследуемом веществе с дальнейшим сравнением результатов методом протирания сухой бумажной салфеткой обоих пятен и визуального определения наличия на ней масляных пятен. В результате определено, что на части поверхности №2, протираемой смоченной ветошью, масляная пленка в полной мере удалась, о чем говорит отсутствие масляных пятен на салфетке. На части поверхности №1 масляные пятна удалились менее эффективно, поскольку на салфетке имелось значительное количество масляных пятен. Кроме того, через 12 часов (после высыхания) на второй части поверхности визуально не было обнаружено масла, чего нельзя сказать о первой части поверхности. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что исследуемая смесь удаляет масло с металлической поверхности с эффективностью до 100 %.

4.2. Эксперимент №2

Задачей данного эксперимента является определение растворимости турбинного масла ТП-22С в рассматриваемом веществе при различных условиях. Для эксперимента использовано 5 мерных стаканов вместимостью по 100 мл. В стаканы налиты

масло и рассматриваемый растворитель различными способами с различными процентными концентрациями.

Рассматриваемое процентное содержание масла и растворителя в стаканах:

- образец №1: 10% масла и 90% растворителя;
- образец №2: 30% масла и 70% растворителя;
- образец №3: 50% масла и 50% растворителя;
- образец №4: 70% масла и 30% растворителя;
- образец №5: 90% масла и 10% растворителя.

Эксперимент №2.1.

В стаканы в заданных концентрациях сперва наливалось масло, затем растворитель без дальнейшего перемешивания при температуре окружающей среды +25 °С. Результат фиксировался визуальным определением границы между двумя веществами спустя 15 мин, 1 час, 24 часа.

В результате, в образцах №1,2,3 отсутствует граница между веществами, жидкость однородна. В образце №4 наблюдается «расплывчатая» граница между веществами, которая спустя сутки исчезает, и жидкость становится однородной. В образце №5 спустя 1 час просматривается четкая граница между маслом и растворителем, однако спустя 24 часа она становится практически незаметной. Следует заметить, что во всех образцах через 24 часа выдержки наблюдается снижение уровня жидкости в стакане, при этом чем выше концентрация растворителя, тем больше жидкости испарилось: в образце №1 – 40% испарилось, №2 – 35%, №3 – 25%, №4 – 20%, №5 – 5%.

Эксперимент №2.2.

В стаканы в заданных концентрациях сперва наливался растворитель, затем масло (естественный процесс перемешивания за счет более высокой плотности масла) при температуре окружающей среды +25 °С. Результат фиксировался визуальным определением границы между двумя веществами спустя 15 мин, 1 час, 24 часа.

Таким образом, при условии перемешивания компонентов и выдержки при температуре +25 °С во всех образцах наблюдается однородность жидкости, то есть молекулы растворителя прочно связываются с молекулами масла на длительное время, при этом объемы растворов заметно снижаются: в образце №1 – 70% испарилось, №2 – 60%, №3 – 50%, №4 – 20%, №5 – 10%.

Эксперимент №2.3.

В стаканы в заданных концентрациях сперва наливался растворитель, затем масло (естественный процесс перемешивания за счет более высокой плотности масла) при температуре окружающей среды -10...-20 °С. Результат фиксировался визу-

альным определением границы между двумя веществами спустя 15 мин, 1 час, 24 часа.

Как и в предыдущем эксперименте, во всех образцах в течение длительной выдержки не наблюдается разделения веществ, жидкость однородна при отрицательных температурах окружающей среды, во всех образцах за 24 часа испарилось менее 5%.

Эксперимент №2.4.

В стаканы в заданных концентрациях сперва наливалось масло, затем растворитель без дальнейшего перемешивания при температуре окружающей среды -10...-20 °С. Результат фиксировался визуальным определением границы между двумя веществами спустя 15 мин, 1 час, 24 часа.

Результаты схожи с результатами эксперимента 2.1 и 2.3: в образцах №1,2,3 отсутствует граница между веществами, жидкость однородна. В образцах №4 и №5 наблюдается «расплывчатая» граница между веществами, которая спустя сутки исчезает, и жидкость становится однородной. Следует заметить, что во всех образцах через 24 часа выдержки испарилось не более 5%.

Анализ результатов эксперимента №2.

Проанализировав результаты проведенных работ по определению растворимости турбинного масла в исследуемом растворителе, можно сделать следующий вывод:

- 1) растворимость масла в данном веществе увеличивается при увеличении температуры окружающей среды;
- 2) чем лучше размешан раствор, тем более прочные связи образуют молекулы растворителя с молекулами масла, что увеличивает эффективность обезжиривания;
- 3) чем выше концентрация растворителя, тем быстрее происходит связывание молекул. При использовании растворителя для обезжиривания в промышленных целях рекомендуется наносить растворитель на промасленную поверхность в количестве, равном (1:1) или больше количества масла на поверхности;
- 4) чем выше температура окружающей среды, тем выше интенсивность испарения раствора.

Таким образом, для наиболее быстрого и эффективного обезжиривания поверхностей рекомендуется использовать растворитель по отношению к маслу в количестве 9:1 при температуре выше 20 °С при тщательном смешивании веществ (длительном протирании), скорость испарения зависит от площади испарения. Однако, не исключены другие варианты концентрации растворителя и температуры использования.

4.3. Эксперимент №3

Данный эксперимент проведен с целью определения эффективности обезжиривания рассматриваемым растворителем внутренней поверхности медной трубки от масла ТП-22С. Эксперименты проводились при комнатной температуре 20...25 °С.

Для визуального фиксирования результатов сперва эксперимент проводился в прозрачной гибкой медицинской трубке диаметром 3 мм. Изначально через трубку было прокачено масло из медицинского шприца (20 мл), при этом наблюдался соломенный оттенок внутри трубки. После этого через трубку был прокачен рассматриваемый растворитель (20 мл) с таким же напором (равномерное сжатие поршня шприца в течение 10 секунд). После выдержки трубки в течение часа результат был зафиксирован: после часовой выдержки визуально не наблюдалось наличие масла внутри трубок.

Далее проведен подобный эксперимент с медной трубкой диаметром 7 мм. После прокачки трубки маслом (20 мл) через нее был протянут образец ваты для визуального фиксирования того, что трубка промаслена, затем снова прокачено масло (20 мл). После этого трубка была промыта рассматриваемым веществом (20 мл) и выдержана в течение 5 минут, после чего через нее повторно протянут образец ваты, на котором не обнаружено следов масла.

Исходя из проделанного опыта, можно утверждать, что рассматриваемый растворитель удаляет масляную пленку с медной трубки с эффективностью до 100 %. Таким образом, имеет смысл промывка внутритрубного пространства предварительного теплообменного аппарата на комплексе СПГ с целью удаления масляной пленки.

4.4. Эксперимент №4

Известно, что после наладки работы маслосистемы турбодетандерного агрегата в трубном пространстве теплообменного аппарата имеется налет из полимеризованного масла в результате его сильного уноса и последующего нагрева без доступа кислорода, поэтому необходимо определить, как полимеризованное масло отреагирует на исследуемый растворитель.

В опыте используется образец полимеризованного масла размером 53х6х1 мм. Он помещен в прозрачный сосуд с растворителем в объеме 1 литр и выдержан в течение 24 часов.

Результат показал, что после 24 часов выдержки размеры образца не изменились. Таким образом можно исключить возможность набухания и изменения размера образца полимеризованного масла, что позволит промывать теплообменный аппарат исследуемым растворителем.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая примерно постоянный состав отделяемой фракции при изменении параметров ожижителя согласно данным моделирования в программе Aspen HYSYS, имеет смысл использовать отделяемую смесь в качестве обезжиривателя в промышленных предприятиях, для этого необходимо внести изменения в технологию продувки фильтра (Рис. 10).

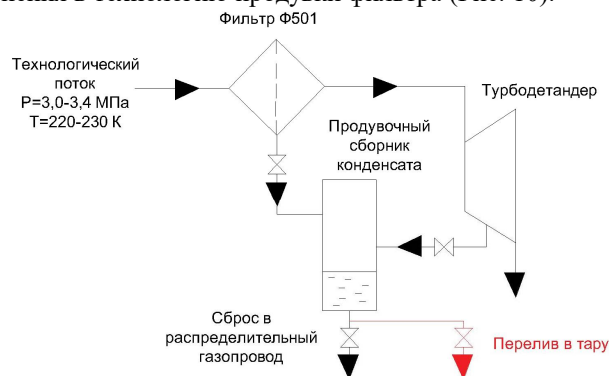


Рис. 10 Схема продувки фильтра и детандерной части с предлагаемым отбором в тару

Для получения данного вещества необходимо сделать отвод с краном от линии сброса конденсата в распределительный газопровод, что позволит дросселировать жидкость до атмосферного давления и нагревать до температуры окружающей среды в самой таре.

При условии работы комплекса на полную мощность (круглосуточно), общий расход полученного эфира в среднем составит примерно 4,7 тонн. Очевидно, что при увеличении концентраций пентана и гексана в магистральном газе расход конденсата увеличится.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов О. А. Основы работы в программе Aspen HYSYS / О. А. Кузнецов. – М. – Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 153 с.
2. ТУ 6-02-1244-83. Эфир петролейный. Технические условия. – Введ. 1983–01–26.